

JP 1-57126

PRODUCTION OF PEROXIDE-CURABLE FLUORINE-CONTAINING ELASTOMER**Patent number:** JP63304009**Publication date:** 1988-12-12**Inventor:** NARAKI AKIHIRO; ABE MASATOSHI; OKAMOTO SHIN**Applicant:** NIPPON MEKTRON KK**Classification:****- International:** **C08F214/18; C08F214/00;** (IPC1-7): C08F2/44;
C08F14/18; C08J3/24; C08K5/14; C08L27/12;
C09D3/78; C09J3/14**- european:** C08F214/18**Application number:** JP19870140420 19870604**Priority number(s):** JP19870140420 19870604**Also published as:**

US4943622 (A1)

DE3818349 (A1)

Report a data error here**Abstract of JP63304009**

PURPOSE: To obtain the titled elastomer capable of producing cured products of outstanding processability, curing characteristics, physical properties, etc., by (co)polymerization of fluorine-contg. olefin(s) in the presence of a specific iodine and bromine-contg. compound and 1,1-difluoro-2-bromoethylene. **CONSTITUTION:** The objective elastomer can be obtained by (co)polymerization of 2-8C fluorine-contg. olefin(s) at -30-150 deg.C in general, in the presence of (A) an iodine and bromine-contg. compound of formula $RBnIm$ (R is fluorohydrocarbon, chlorofluorohydrocarbon, chlorohydrocarbon or hydrocarbon; n and m are each 1 or 2) (e.g., 1-bromo-2-iodoperfluoroethane) and (B) 1,1-difluoro-2-bromoethylene. Preferably, the amounts of the components A and B to be used are 0.001-5wt.% on an iodine plus bromine basis in the final elastomer and 3mol.% based on the fluorine-contg. olefin(s), respectively.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平1-57126

| ⑤ Int. Cl. ⁴ | 識別記号 | 庁内整理番号 | ⑭公告 平成1年(1989)12月4日 |
|-------------------------|------|----------|---------------------|
| C 08 F 14/18 | MKK | 7602-4 J | |
| 2/38 | MCL | 8215-4 J | |
| 12/20 | MJY | 7445-4 J | |
| 16/24 | MKZ | 8830-4 J | |
| // C 08 K 5/14 | KJJ | 6770-4 J | |
| C 08 L 27/12 | | | |
| C 09 D 3/78 | PFG | 7038-4 J | |
| C 09 J 3/14 | JCQ | 7038-4 J | |
| | | | 発明の数 1 (全9頁) |

⑭ 発明の名称 パーオキサイド加硫可能な含フッ素エラストマーの製造方法

⑯ 特 願 昭62-140420

⑰ 公 開 昭63-304009 (JP-A)

⑱ 出 願 昭62(1987)6月4日

⑲ 昭63(1988)12月12日

⑳ 発 明 者 橋 木 章 浩 茨城県北茨城市磯原町豊田30

㉑ 発 明 者 安 部 賢 敏 茨城県北茨城市磯原町豊田30

㉒ 発 明 者 岡 本 伸 茨城県北茨城市磯原町豊田30

㉓ 発 明 者 岡 部 純 茨城県北茨城市中郷町下桜井974

㉔ 出 願 人 日本メクトロン株式会社 東京都港区芝大門1丁目12番15号

㉕ 代 理 人 弁理士 吉田 俊夫

審 査 官 池 田 正 人

1

2

⑳ 特許請求の範囲

1 一般式 $RBrnIm$ (ここで、Rはフルオロ炭化水素基、クロルフルオロ炭化水素基、クロル炭化水素基または炭化水素基であり、nおよびmはいずれも1または2である)で表わされる含ヨウ素臭素化合物および1, 1-ジフルオロ-2-ブromエチレンの存在下に、炭素数2~8の含フッ素オレフィンを単独重合または共重合させることを特徴とするパーオキサイド加硫可能な含フッ素エラストマーの製造方法。

2 含ヨウ素臭素化合物が、含フッ素エラストマー中にヨウ素および臭素として約0.001~5重量%結合される量で用いられる特許請求の範囲第1項記載の含フッ素エラストマーの製造方法。

3 1, 1-ジフルオロ-2-ブromエチレンが含フッ素オレフィンに対して約3モル%以下の割合で用いられる特許請求の範囲第1項記載の含フッ素エラストマーの製造方法。

4 重合反応が重合開始剤の存在下に、約-30~150℃の温度で行われる特許請求の範囲第1項の含フッ素エラストマーの製造方法。

5 重合反応がレッドックス系重合開始剤の存在下

に、約0~50℃の温度で行われる特許請求の範囲第1項記載の含フッ素エラストマーの製造方法。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

5 本発明は、パーオキサイド加硫可能な含フッ素エラストマーの製造方法に関する。更に詳しくは、分子中にハロゲン原子を結合させており、それを架橋点とするパーオキサイド加硫可能な含フッ素エラストマーの製造方法に関する。

10 〔従来の技術〕

一般に、含フッ素エラストマー加硫物は、耐熱性、耐溶剤性、耐候耐オゾン性、耐クリープ性などにすぐれているので、例えばオイルシール、パッキン、ガスケット、Oリングなどのシール材、ダイヤフラム、ホースライニング、コーティング剤、接着剤などとして工業的に広く使用されている。

従来、このような含フッ素エラストマー加硫物を得る一つの方法として、有機過酸化物を加硫剤とするパーオキサイド加硫法が採用されており、この場合の含フッ素エラストマーとしては、ヨウ素または臭素を架橋点として結合させているもの

が用いられている。それらのいくつかの例が下記されるが、いずれも次に述べるような問題点を有している。

特開昭53-125491号公報：

一般式 RfI_x (Rf はフルオロ炭化水素基またはクロルフルオロ炭化水素基である)で表わされるヨウ素化合物を用いる方法

このヨウ素化合物は、下記特開昭60-221401号公報に記載される如く、高価でしかも毒性が強く、光照射下では含フッ素エラストマーに結合したヨウ素が容易に離脱する。

特開昭60-221409号公報：

一般式 RI_{1-2} (R は炭素数1~3の炭化水素基である)で表わされるヨウ素化合物を用いる方法

このヨウ素化合物は廉価でしかも前記 RfI_x 化合物よりも毒性は少ないが、加硫速度、加硫物の耐熱性および圧縮永久歪の点で劣っている。

特開昭59-20310号公報：

一般式 RBr_x (R は飽和脂肪族炭化水素基である)で表わされる臭素化合物を用いる方法

この発明は、前記特開昭53-125491号公報記載の発明と共同発明者の一部を共通にしており、前記ヨウ素を結合させた含フッ素エラストマーよりもすぐれた性能を有していると述べられている。事実、臭素を結合させた含フッ素エラストマーの光安定性の点は良好であるが加硫速度、加硫物の耐熱性および圧縮永久歪は劣っている。

特公昭54-1585号公報：

ブロムトリフルオロエチレン、4-ブロム-3, 3, 4, 4-テトラフルオロブテン-1などの臭素化オレフィン化合物を用いる方法

得られる含フッ素エラストマーは、ゲル化し易く、加工性(流動特性)に劣るばかりでなく、その加硫物の伸びおよび圧縮永久歪の点においても十分ではない。

特開昭60-195113号公報：

一般式 $ROCX=CYZ$ (X 、 Y および Z の内の1個または2個は臭素およびヨウ素から選ばれ、残りは水素、フッ素または塩素であり、 R は鎖状または環状のアルキル基またはアルケニル基あるいはアリール基である)で表わされるビニルエーテル硬化部位モノマーを約5モル%以下、好ましくは0.1~1.5モル%共重合させる方法

このビニルエーテル硬化部位モノマーとして

は、上記一般式上からは臭素およびヨウ素の両者で置換された化合物を選択し得るが、同公開公報には、 X 、 Y および Z で示されるハロゲン置換基が臭素または少し劣るがヨウ素のいずれかである含臭素または含ヨウ素ビニルエーテルが硬化部位モノマーとして用いられると記載されている。

そして、この方法の場合にも、上記特公昭54-1585号公報の発明と同様の欠点が見られる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本出願人は、上記従来技術にみられる問題点を解決し、加工性、加硫特性および加硫物性などにすぐれた加硫物を与え得るパーオキサイド加硫可能な含フッ素エラストマーを製造する方法について鋭意研究を重ねた結果、含フッ素オレフィンを含ヨウ素臭素化合物の存在下に重合させ、含フッ素エラストマー分子中に架橋点としてヨウ素および臭素を同時に導入することにより、かかる課題が効果的に解決されることを見出した(特願昭62-58145号)。

このようにして、所期の目的は達成されたものの、パーオキサイド加硫された含フッ素エラストマー加硫物の圧縮永久歪は30%以上の値を示しており、この点でなお一層の改善が望まれた。

そこで本発明者らは、かかる新たな課題の解決方法を求めて検討を重ねた結果、含ヨウ素臭素化合物と共に少量の1, 1-ジフルオロ-2-ブロムエチレンを重合反応時に共存させ、この化合物を共重合させることにより、上記課題が効果的に解決されることを見出した。

もつとも、パーオキサイド加硫可能な含フッ素エラストマーを製造するに際し、1, 1-ジフルオロ-2-ブロムエチレンを共存させて共重合反応を行なうことは特公昭54-1585号公報に記載されているが、連鎖移動剤の使用は多くの場合にそれは好ましくないと述べられていることもあり(第9欄第35~37行)、その実施例4では連鎖移動剤を用いることなく1, 1-ジフルオロ-2-ブロムエチレンを共重合させているが、得られる含フッ素エラストマーは99という高い圧縮永久歪(ASTM D-395-61方法B)を示している。

事実、このことは後記各比較例の結果でも実証されているが、本発明者らは連鎖移動剤として作用すると考えられる前記含ヨウ素臭素化合物を1, 1-ジフルオロ-2-ブロムエチレンと共に

用いることにより、含フッ素エラストマーの圧縮永久歪を大幅に改善することに成功したものである。

〔問題点を解決するための手段〕および〔作用〕

従つて、本発明はパーオキサイド加硫可能な含フッ素エラストマーの製造方法に係り、含フッ素エラストマーの製造は、一般式 $RBmIm$ (ここで、Rはフルオロ炭化水素基、クロルフルオロ炭化水素基、クロル炭化水素基または炭化水素基であり、nおよびmはいずれも1または2である)で表わされる含ヨウ素臭素化合物および1, 1-ジフルオロ-2-ブロムエチレンの存在下に、炭素数2~8の含フッ素オレフィンと単独重合または共重合させることにより行われる。

共存させる1, 1-ジフルオロ-2-ブロムエチレンは、一般に含フッ素オレフィンに対して約3モル%以下、好ましくは約0.05~0.15モル%の割合で用いられる。これ以下の使用割合では、本発明の目的とする圧縮永久歪の改善効果が達成されず、一方これ以上の量で用いられると、加硫物の伸びが低下するようになるので好ましくない。

上記一般式で表わされる含ヨウ素臭素化合物としては、重合条件下副反応を起して効果を失わないものの中から選ばれ、R基は一般に炭素数1~10のフルオロ炭化水素基、クロルフルオロ炭化水素基、クロル炭化水素基または炭化水素基から選ばれ、いずれの基も-O-, -S-, =NR-, -COOH-, -SO₂-, -SO₃H-, -PO₃Hなどの官能基が結合されていてもよい。

かかる含ヨウ素臭素化合物としては、飽和または不飽和の、鎖状または芳香族の化合物であつて、好ましくはnおよびmがそれぞれ1のものが使用される。nおよび/またはmが2のものは、生成する含フッ素エラストマーが3次元構造となるので、加工性が損われない範囲内で使用されることが望まれる。

鎖状の含ヨウ素臭素化合物としては、例えば1-ブロム-2-ヨードパーフルオロエタン、1-ブロム-3-ヨードパーフルオロプロパン、1-ブロム-4-ヨードパーフルオロブタン、2-ブ

ロム-3-ヨードパーフルオロブタン、1-ブロム-2-ヨードパーフルオロエタン、1-ヨード-2-ブロム-2-クロルパーフルオロエタン、1, 1-ジブロム-2-ヨードパーフルオロエタン、1, 2-ジブロム-2-ヨードパーフルオロエタン、1, 2-ジヨード-2-ブロムパーフルオロエタン、1-ブロム-2-ヨード-1, 2, 2-トリフルオロエタン、1-ヨード-2-ブロム-1, 2, 2-トリフルオロエタン、1-ブロム-2-ヨード-1, 1-ジフルオロエタン、1-ヨード-2-ブロム-1, 1-ジフルオロエタン、1-ブロム-2-ヨード-1-フルオロエタン、1-ヨード-2-ブロム-1-フルオロエタン、1-ブロム-2-ヨード1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、1-ヨード-2-ブロム-1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、1-ブロム-2-ヨード3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブタン、1-ヨード-2-ブロム-3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブタン、1, 4-ジブロム-2-ヨードパーフルオロブタン、2, 4-ジブロム-1-ヨードパーフルオロブタン、1, 4-ジヨード-2-ブロムパーフルオロブタン、1, 4-ジブロム-2-ヨード-3, 3, 4, 4-テトラフルオロブタン、1, 4-ジヨード-2-ブロム-3, 3, 4, 4-テトラフルオロブタン、1, 1-ジブロム-2, 4-ジヨードパーフルオロブタン、1-ブロム-2-ヨード-1-クロルエタン、1-ヨード-2-ブロム-1-クロルエタン、1-ブロム-2-ヨード-2-クロルエタン、1-ブロム-2-ヨード-1, 1-ジクロルエタン、1, 3-ジブロム-2-ヨードパーフルオロプロパン、2, 3-ジブロム-2-ヨードパーフルオロプロパン、1, 3-ジヨード-2-ブロムパーフルオロプロパン、1-ブロム-2-ヨードエタン、1-ブロム-2-ヨードプロパン、1-ヨード-2-ブロムプロパン、1-ブロム-2-ヨードブタン、1-ヨード-2-ブロムブタン、1-ブロム

ートリフルオロプロパン、1-ブロム-2-ヨード-2-フェニルパーフルオロエタン、1-ヨード-2-ブロム-2-フェニルパーフルオロエタン、3-ブロム-4-ヨードパーフルオロブテン-1、3-ヨード-4-ブロムパーフルオロブテン-1、1-ブロム-4-ヨードパーフルオロブテン-1、1-ヨード-4-ブロムパーフルオロブテン-1、3-ブロム-4-ヨード-3, 4, 4-トリフルオロブテン-1、4-ブロム-3-ヨード-3, 4, 4-トリフルオロブテン-1、10 3-ブロム-4-ヨード-1, 1, 2-トリフルオロブテン-1、4-ブロム-5-ヨードパーフルオロペンテン-1、4-ヨード-5-ブロムパーフルオロペンテン-1、4-ブロム-5-ヨード-1, 1, 2-トリフルオロペンテン-1、4 15 -ヨード-5-ブロム-1, 1, 2-トリフルオロペンテン-1、1-ブロム-2-ヨードパーフルオロエチルパーフルオロメチルエーテル、1-ブロム-2-ヨードパーフルオロエチルパーフルオロエチルエーテル、1-ブロム-2-ヨードパーフルオロエチルパーフルオロプロピルエーテル、2-ブロム-3-ヨードパーフルオロプロピルパーフルオロビニルエーテル、1-ブロム-2-ヨードパーフルオロエチルパーフルオロビニルエーテル、1-ブロム-2-ヨードパーフルオロ 25 エチルパーフルオロアリルエーテル、1-ブロム-2-ヨードパーフルオロエチルメチルエーテル、1-ヨード-2-ブロムパーフルオロエチルエチルエーテル、1-ヨード-2-ブロムエチルエチルエーテル、1-ブロム-2-ヨードエチル-2-クロルエチルエーテルなどが挙げられる。これらの含ヨウ素臭素化合物は、適宜公知の方法により製造することができ、例えば含フッ素オレフィンに臭化ヨウ素を反応させることにより、モノブロムヨード含フッ素オレフィンが得られる。 35

また、芳香族の含ヨウ素臭素化合物としては、例えばベンゼンの1-ヨード-2-ブロム、1-ヨード-3-ブロム、1-ヨード-4-ブロム、3, 5-ジブロム-1-ヨード、3, 5-ジヨ

3, 5-ビス(2-ヨードエチル)-1-(2-ブロムエチル)、1-(3-ヨードプロピル)-2-(3-ブロムプロピル)、1-(3-ヨードプロピル)-3-(3-ブロムプロピル)、1-(3-ヨードプロピル)-4-(3-ブロムプロピル)、3, 5-ビス(3-ブロムプロピル)-1-(3-ヨードプロピル)、1-(4-ヨードブチル)-3-(4-ブロムブチル)、1-(4-ヨードブチル)-4-(4-ブロムブチル)、3, 5-ビス(4-ヨードブチル)-1-(4-ブロムブチル)、1-(2-ヨードエチル)-3-(3-ブロムプロピル)、1-(3-ブロピル)-3-(4-ブロムブチル)、3, 5-ビス(3-ブロムプロピル)-1-(2-ヨードエチル)、1-ヨード-3-(2-ブロムエチル)、1-ヨード-3-(3-ブロムプロピル)、1, 3-ジヨード-5-(2-ブロムエチル)、1, 3-ジヨード-5-(3-ブロムプロピル)、1-ブロム-3-(2-ヨードエチル)、1-ブロム-3-(3-ヨードプロピル)、1, 3-ジブロム-5-(2-ヨードエチル)、1, 3-ジブロム-5-(3-ヨードプロピル)などの各置換体、パーフルオロベンゼンの1-ヨード-2-ブロム、1-ヨード-3-ブロム、1-ヨード-4-ブロム、3, 5-ジブロム-1-ヨード、3, 5-ジヨード-1-ブロムなどの各置換体を用いられる。

これらの含ヨウ素臭素化合物は、重合反応の際有機過酸化物ラジカル発生源の作用により、容易にヨウ素および臭素をラジカル開裂させ、そこに生じたラジカルの反応性が高いためモノマーが付加成長反応し、しかる後に含ヨウ素臭素化合物からヨウ素および臭素を引き抜くことによつて反応を停止させ、分子末端にヨウ素および臭素が結合した含フッ素エラストマーを与える。

また、このようにして生成した含フッ素エラストマーは、ラジカル発生源の存在下に分子末端のヨウ素および臭素を容易にラジカル開裂し、そこで生じたポリマーラジカルが同様の反応性を有するので、複数回重合を行なうことにより、重合モ

素エラストマー中にそれぞれヨウ素および臭素として約0.001～5重量%、好ましくは約0.01～3重量%となるように結合させる。これより少ない結合量では、含フッ素エラストマーの架橋密度が低くなつて加硫が不十分となり、また生成共重合体の分子量も高くなりすぎて、加工性などが低下するようになる。一方、これ以上の割合で結合させると、加硫物のゴム弾性（伸び）および耐熱性などが劣ってくるようになり、また分子量の低下が著しくなつてきてゴムの粘着性も増大し、加工性も低下する。

本発明方法で重合される含フッ素オレフィンとしては、炭素数2～8のものが好ましく、例えばフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペン、ペンタフルオロプロペン、クロルトリフルオロエチレン、メチルパーフルオロビニルエーテル、エチルパーフルオロビニルエーテル、*n*-またはイソプロピルパーフルオロビニルエーテル、*n*-、イソ-または第3-ブチルパーフルオロビニルエーテル、*n*-またはイソ-アミルパーフルオロビニルエーテル、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）、パーフルオロ（*n*-またはイソプロピルビニルエーテル）、パーフルオロ（*n*-、イソ-または第3-ブチルビニルエーテル）、パーフルオロ（*n*-またはイソ-アミルビニルエーテル）、パーフルオロ（プロボキシプロピルビニルエーテル）などの少なくとも1種が主として用いられ、これ以外にもフッ化ビニル、トリフルオロエチレン、パーフルオロシクロブテン、パーフルオロ（メチルシクロプロペン）、ヘキサフルオロイソブテン、1, 2, 2-トリフルオロスチレン、パーフルオロスチレンなども用いられる。

これらの含フッ素オレフィンは、炭素数2～6のオレフィン性化合物および／または炭素数4～8の含フッ素ジェンと共重合させることもできる。

オレフィン性化合物としては、例えばエチレン、プロピレン、ブテン、酢酸ビニルなどの不飽和ビニルエステル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテルなどの炭素数2～6のものが挙げられ、これらは一般に約0.1～50モル%の割合で共重合せしめる。

また含フッ素ジェンとしては、例えばパーフルオロ-1, 3-ブタジェン、パーフルオロ-1, 4-ペンタジェン、1, 1, 2-トリフルオロ-1, 3-ブタジェン、1, 1, 2-トリフルオロ-1, 4-ペンタジェン、1, 1, 2, 3, 3-ペンタフルオロ-1, 4-ペンタジェン、パーフルオロ-1, 7-オクタジェン、パーフルオロジビニルエーテル、パーフルオロビニルパーフルオロアリルエーテル、ビニルパーフルオロアリルエーテル、パーフルオロビニルエーテルなどの炭素数4～8のものが挙げられる。これらの含フッ素ジェンは、含フッ素エラストマー中に約1モル%以下の割合で存在するように共重合させることが好ましい。これより多い割合で共重合させると、共重合体エラストマーのゲル化が著しくなり、加工性（流動特性）および加硫物の伸びが悪化するようになる。

具体的な含フッ素オレフィン共重合体としては、ヘキサフルオロプロペン-フッ化ビニリデン共重合体、ヘキサフルオロプロペン-フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン3元共重合体、テトラフルオロエチレン-フッ化ビニリデン-パーフルオロ（メチルビニルエーテル）3元共重合体、テトラフルオロエチレン-フッ化ビニリデン-パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）3元共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ（プロボキシプロピルビニルエーテル）共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ（メチルビニルエーテル）共重合体、テトラフルオロエチレン-プロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン-ペンタフルオロプロペン4元共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロペン-フッ化ビニリデン-パーフルオロ（メチルビニルエーテル）4元共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロペン-ヘキサフルオロイソブテン3元共重合体、テトラフルオロエチレン-シクロヘキシルビニルエーテル共重合体、ヘキサフルオロプロペン-フッ化ビニリデン-クロルトリフルオロエチレン3元共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-メチルパーフルオロビニルエーテル3元共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-*n*-ブチルパーフルオロビニルエーテル3元共重合体、フッ

化ビニリデン-メチルパーフルオロビニルエーテルパーフルオロ (メチルビニルエーテル) 3元共重合体、テトラフルオロエチレン-メチルパーフルオロビニルエーテル-パーフルオロ (メチルビニルエーテル) 3元共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン-テトラフルオロエチレン-メチルパーフルオロビニルエーテル 4元共重合体、テトラフルオロエチレン-n-ブチルパーフルオロビニルエーテル-パーフルオロ (メチルビニルエーテル) 3元共重合体、フッ化ビニリデン-n-ブチルパーフルオロビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-プロピレン-n-ブチルパーフルオロビニルエーテル 3元共重合体、テトラフルオロエチレン-フッ化ビニリデン-プロピレン-n-ブチルパーフルオロビニルエーテル 4元共重合体などが挙げられる。

重合反応は、含フッ素オレフィンまたはこれと上記共単量体とを含ヨウ素臭素化合物および 1, 1-ジフルオロ-2-ブromエチレンの存在下で、従来公知の方法により溶液重合、けん濁重合または乳化重合させることにより行われる。

溶液重合の場合には、例えば有機過酸化物、含フッ素有機過酸化物、有機アゾ化合物、含フッ素有機アゾ化合物などを重合開始剤として、あるいはこれらの重合開始剤をトリエチルアルミニウム、トリエチルホウ素、ジエチル亜鉛などの有機金属化合物、第3アミン、メルカプタンなどの還元剤と組合せたレドックス系を形成させた形で、パーフルオロ (1, 2-ジメチルシクロブタン)、パーフルオロ (1, 2-ジクロロエタン)、パーフルオロ (1, 2, 2-トリクロロエタン)、パーフルオロシクロヘキサン、パーフルオロトリブチルアミン、 α , ω -ジハイドロパーフルオロポリメチレン、パーフルオロ (メトキシポリエトキシエタン)、パーフルオロシクロブタン、第3ブタノールなどの連鎖移動性の少ない重合溶媒中で重合反応が行われる。

けん濁重合の場合には、例えば有機過酸化物、含フッ素有機過酸化物、有機アゾ化合物、含フッ素有機アゾ化合物などを重合開始剤として、あるいはこれらの重合開始剤をトリエチルアルミニウム、トリエチルホウ素、ジエチル亜鉛などの有機金属化合物、第3アミン、メルカプタンなどの還元剤と組合せたレドックス系を形成させた形で、

これらをそのままあるいはトリフルオロトリクロルエタン、メチルクロロホルム、ジクロロテトラフルオロエタン、ジフルオロテトラクロロエタンなどの溶媒に溶解させた溶液として用い、水中にモノマーを分散させた状態で重合反応が行なわれる。

乳化重合の場合には、例えば過硫酸塩、過酸化水素、過塩素酸塩などの無機過酸化物、第3ブチルハイドロパーオキシド、ジサクシニルパーオキシドなどの有機過酸化物などの水溶性重合開始剤が用いられ、これらの重合開始剤は亜硫酸塩、次亜硫酸塩、アスコルビン酸、第1鉄塩、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウムなどの還元剤と併用してレドックス系としても使用される。また、メタノール、エタノール、イソペンタン、酢酸エチル、マロン酸ジエチル、四塩化炭素などの連鎖移動剤を用いて、含フッ素エラストマーの分子量を調節することもできる。更に、重合液中のポリマー粒子の安定分散、ポリマー濃度の上昇、重合槽へのポリマーの付着防止などの目的で、含フッ素カルボン酸塩や含フッ素スルホン酸塩などの乳化剤を用いることもできる。

これら各種の重合反応は、ラジカル反応が進行し、生成ポリマーの解重合が起らない範囲内の温度、一般には約-30~150℃の温度で行われる。ただし、レドックス系の場合には、約0~50℃の温度で反応が行われ、このような低い温度範囲で反応を行なうと、含ヨウ素臭素化合物の熱分解を抑制することができ、加硫物の架橋密度を高めることができる。重合圧力についても特に制限はなく、目的の重合速度および重合度に応じて広範な圧力範囲を採用し得るが、一般には約1~100 kgf/cm²の範囲内で行われる。

本発明方法で得られる含フッ素エラストマーは、従来公知の種々の加硫方法、例えば有機過酸化物を用いるパーオキサイド加硫法、ポリアミン化合物を用いるポリアミン加硫法、ポリヒドロキシ化合物を用いるポリオール加硫法あるいは放射線、電子線などの照射法などによつて硬化させることができるが、これらの中でパーオキサイド加硫法は、硬化したエラストマーが機械的強度にすぐれかつ架橋点の構造が安定な炭素-炭素結合を形成し、耐薬品性、耐摩耗溶剤性などにすぐれた加硫法を与えるため、特に好ましい方法といえ

る。

パーオキサイド加硫法に用いられる有機過酸化
物としては、例えば 2, 5-ジメチル-2, 5-
ビス (第 3 ブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5-
ジメチル-2, 5-ビス (第 3 ブチルパーオキシ) ヘキシ
ン-3、ベンゾイルパーオキシド、ビス (2, 4-ジクロ
ロベンゾイル) パーオキシド、ジクミルパーオキシ
ド、ジ第 3 ブチルパーオキシド、第 3 ブチルクミ
ルパーオキシド、第 3 ブチルパーオキシベンゼン、
1, 1-ビス (第 3 ブチルパーオキシ)-3, 5, 5-トリ
メチルシクロヘキサン、2, 5-ジメチルヘキサン-
2, 5-ジヒドロキシパーオキシド、 α , α' -ビス (第
3 ブチルパーオキシ)-p-ジイソプロピルベンゼン、
2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (ベンゾイルパーオキシ) ヘ
キサン、第 3 ブチルパーオキシイソプロピルカー
ボネートなどが使用される。

これらの有機過酸化物が用いられるパーオキサ
イド加硫法では、通常共架橋剤として多官能性不
飽和化合物、例えばトリ (メタ) アリルイソシア
ヌレート、トリ (メタ) アリルシアヌレート、トリ
アリルトリメリテート、N, N'-m-フェニ
レンビスマレイミド、ジアリルフタレート、トリ
ス (ジアリルアミン)-s-トリアジン、亜リン
酸トリアリル、1, 2-ポリブタジエン、エチレ
ングリコールジアクリレート、ジエチレングリ
コールジアクリレートなどが、よりすぐれた加硫特
性、機械的強度、圧縮永久歪を得る目的で併用さ
れる。

また、目的によつては、架橋助剤として 2 価金
属の酸化物または水酸化物、例えばカルシウム、
マグネシウム、鉛、亜鉛などの酸化物または水酸
化物を用いることもできる。これらの化合物は、
受酸剤としても作用する。

パーオキサイド加硫系に配合される以上の各成
分は、一般に含フツ素エラストマー 100 重量部当
り有機過酸化物が約 0.1~10 重量部、好ましくは
約 0.5~5 重量部の割合で、共架橋剤が約 0.1~10
重量部、好ましくは約 0.5~5 重量部の割合で、
また架橋助剤が約 15 重量部以下の割合でそれぞれ
用いられる。

以上の加硫系各成分は、そのまま含フツ素エラ
ストマーに配合し、混練してもよいし、あるいは
カーボンブラック、シリカ、クレー、タルク、け

いそう土、硫酸バリウムなどで希釈したり、含フ
ツ素エラストマーとのマスターバッチ分散物とし
て使用される。配合物中には、上記各成分に加え
て、従来公知の充填剤、補強剤、可塑剤、滑剤、
加工助剤、顔料などを適宜配合することもでき
る。

本発明に係る含フツ素エラストマーは、パーオ
キサイド架橋性を有する物質、例えばシリコーン
オイル、シリコーンゴム、フルオロシリコーンゴ
ム、フルオロホスファゼンゴム、エチレン-酢酸
ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル
共重合体、エチレン-プロピレン (ージエン) 共
重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合
ゴム、アクリル酸エステルゴムなどとブレンド
し、共架橋させることもできる。

加硫は、前記各成分をロール混合、ニーダー混
合、パンバリー混合、溶液混合など一般に用いら
れている混合法によつて混合した後、加熱するこ
とによつて行われる。加熱は、一般には約 100~
250°C で約 1~120 分間程度行われる一次加硫およ
び約 150~300°C で 0~30 時間程度行われる二次加
硫によつて行われる。

〔発明の効果〕

本発明方法によつて得られる含フツ素エラスト
マーは、加工性の点ですぐれているばかりではな
く、パーオキサイド加硫法における加硫特性およ
び加硫物性、特に圧縮永久歪の点でも大幅に改善
されているので、前記の如き諸用途にいずれも有
効に使用することができる。

実施例

次に、実施例について本発明を説明する。

実施例 1

内容積 3 ℓ のオートクレーブ中に脱イオン水
1500 ml およびパーフルオロオクタン酸アンモニウ
ム 7.5 g を仕込み、内部空間を窒素ガスで十分置
換した後、フツ化ビニリデン/ヘキサフルオロ
プロペン/テトラフルオロエチレン (モル比 35/
45/20) 混合ガスを、内圧が 12 kg/cm² G になる迄
圧入した。その後、1-ブロム-2-ヨードパー
フルオロエタン 4.4 g (約 0.15 モル%) および 1,
1-ジフルオロ-2-ブロムエチレン 2.2 g (約
0.1 モル%) を圧入し、内温を 50°C に昇温させた。

そこに、過硫酸アンモニウム 3.5 g、硫酸第 1
鉄・7 水和物 0.4 g および亜硫酸ナトリウム 1.0 g

を別々に脱イオン水に溶解させて圧入した後、フツ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロペン/テトラフルオロエチレン (モル比52/27/21) 混合ガスを内圧が16kg/cm²Gになる迄圧入し、重合反応を開始させた。

反応開始と共に直ちに圧力低下が起るので、内圧が15kg/cm²G迄低下したとき、上記後者の混合ガスを用いて16kg/cm²G迄再加圧し、以下同様にして15~16kg/cm²Gの圧力を維持しながら重合反応を継続し、2時間後オートクレーブ中の未反応混合ガスをバージして、反応を停止させた。

得られた水性乳濁液に、5%カリミヨウバン水を添加して生成重合体を凝析し、次いで水洗、乾燥して、402gのゴム状共重合体を得た。

実施例 2

実施例1において、1-ブロム-2-ヨードパーフルオロエタンの使用量を2.9g (約0.1モル%)に変更し、429gのゴム状共重合体を得た。

実施例 3

実施例1において、1, 1-ジフルオロ-2-ブロムエチレンの使用量を1.1g (約0.05モル%)に変更し、418gのゴム状共重合体を得た。

比較例 1

実施例1~2において、1-ブロム-2-ヨードパーフルオロエタンを用いずに重合反応を行ない、421gのゴム状共重合体を得た。

比較例 2

実施例3において、1-ブロム-2-ヨードパーフルオロエタンを用いずに重合反応を行ない、430gのゴム状共重合体を得た。

以上の各実施例および比較例でそれぞれ得られた含フツ素エラストマー100重量部に、MTカーボンブラック20重量部、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (第3ブチルパーオキシ) ヘキサン (濃度40%) 3重量部、酸化鉛3重量部およびトリアリルイソシアヌレート4重量部をロール混練した。いずれの混練物も、混練性、流動特性などの加工性は良好であつた。

この混練物を、180℃で10分間プレス加硫した後、230℃で22時間オープン加硫して、シート状および0リング状の加硫物を得た。ただし、比較

その他の測定を行なつた。得られた結果は、用いられた含フツ素エラストマーの極限粘度、共単量体組成モル比 (¹⁹F-NMRによる)、1, 1-ジフルオロ-2-ブロムエチレンおよび1-ブロム-2-ヨードパーフルオロエタンの使用量と共に、後記表に示される。

〔測定方法〕

常態物性 : JIS K-6301による

圧縮永久歪 : 線径3.5mmのP-240リングを200℃で70時間、25%圧縮したもののについて測定

実施例 4

内容積3ℓのオートクレーブ中に脱イオン水1500mlおよびパーフルオロオクタン酸アンモニウム7.5gを仕込み、そこに20mlの脱イオン水に溶解させたリン酸二ナトリウム・12水和物5gおよび水酸化ナトリウム5gを加えて、pHを約10に調整した。次いで、過硫酸アンモニウム1gを脱イオン水10mlに溶解させた水溶液を加え、オートクレーブ内部空間を窒素ガスで十分に置換して、オートクレーブを十分に冷却し、フツ化ビニリデン/テトラフルオロエチレン/パーフルオロメチルパーフルオロビニルエーテル (モル比72/8/20) 混合ガス350g、1, 1-ジフルオロ-2-ブロムエチレン0.57g (約0.1モル%) および1-ブロム-2-ヨードパーフルオロエタン1.23g (約0.1モル%) をそれぞれ仕込み、攪拌下に内温を50℃に昇温させると、内圧は28kg/cm²Gとなる。

反応の進行と共に圧力が低下し、24時間後に内圧が1kg/cm²Gに低下したところでオートクレーブを冷却し、残ガスを放出して重合反応を停止させた。得られた水性乳濁液に18%塩化ナトリウム水溶液を添加して重合体を凝析させ、次いで水洗、乾燥して332gのゴム状共重合体を得た。

実施例 5

実施例4において、混合ガスとしてフツ化ビニリデン/テトラフルオロエチレン/パーフルオロメチルパーフルオロビニルエーテル (モル比75/5/20) 混合ガスを用い、339gのゴム状共重合体を得た。

%)に変更し、318gのゴム状共重合体を得た。

比較例 3

実施例4において、1-ブロム-2-ヨードパーフルオロエタンを用いずに重合反応を行ない、341gのゴム状共重合体を得た。

比較例 4

実施例3において、1, 1-ジフルオロ-2-ブロムエチレンの使用量を0.28g (約0.05モル%)に変更し、340gのゴム状共重合体を得た。

以上の実施例4～6および比較例3～4でそれ

ぞれ得られた含フッ素エラストマーについて、前記と同様に配合物の調製 (ただし、トリアリルイソシアヌレートは3.75重量部)、ロール混練および加硫を行ない、各加硫物について、常態物性その他の測定を行なった。得られた結果は、次の表に示される。ただし、比較例4のものは加硫できず、発泡するのみであった。また、比較例3のものは加硫できたが、加硫シートに発泡がみられた。

表

| 例 | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 比較例1 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 比較例3 |
|-----------------------------------|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 〔含フッ素エラストマー〕 | | | | | | | | | |
| 組 成 (モル%) | フッ化ビニリデ ン | 54 | 54 | 56 | 55 | 70 | 76 | 75 | 72 |
| | ヘキサフルオロ プロペン | 18 | 20 | 18 | 20 | | | | |
| | テトラフルオロ エチレン | 28 | 26 | 26 | 25 | 8 | 5 | 5 | 8 |
| | パーフルオロメ チル パーフル オロビニルエー テル | | | | | 22 | 19 | 20 | 20 |
| 1,1-ジフルオロ-2-ブ ロムエチレン (モル%) | | 0.1 | 0.1 | 0.05 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 1-ブロム-2-ヨードパ ーフルオロエタン (モル%) | | 0.15 | 0.1 | 0.15 | — | 0.1 | 0.1 | 0.15 | — |
| 〔測定結果〕 | | | | | | | | | |
| 常態物 性 | 硬度 (JIS-A) | 74 | 72 | 76 | 69 | 69 | 70 | 72 | 66 |
| | 100%モジュラ ス (kgf/cm ²) | 58 | 51 | 51 | 31 | 26 | 24 | 30 | 20 |
| | 引張強度 (kgf/cm ²) | 241 | 254 | 241 | 201 | 189 | 169 | 182 | 96 |
| | 伸び (%) | 291 | 349 | 329 | 267 | 382 | 320 | 295 | 305 |
| 圧縮永久歪 (%) | | 24 | 26 | 32 | 49 | 27 | 24 | 25 | 91 |